

SEA JP11156702/PN

L50 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1999-399002 [34] WPIDS

DNN N1999-298541 DNC C1999-117774

TI Lapping powder for chemical-mechanical polishing of semiconductor devices  
- consists of aqueous emulsion of vinyl compound polymer resin particles  
formed by polymerization without emulsifier and dispersing agent.

DC A85 L03 P61 U11

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 11156702 A 19990615 (199934)\* 5p <--

ADT JP 11156702 A JP 1997-331686 19971202

PRAI JP 1997-331686 19971202

AN 1999-399002 [34] WPIDS

AB JP 11156702 A UPAB: 19990825

NOVELTY - The lapping powder includes aqueous emulsion of vinyl compound polymer resin particles obtained by polymerization in the absence of an emulsifier and dispersing agent. Complex agent which forms a metal film on the silicon wafer, to form a water soluble metal complex is also included, in the lapping powder.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the semiconductor device polishing method.

USE - For chemical mechanical polishing (CMP) of aluminum film formed on semiconductor wafer during manufacture of semiconductor device such as large scale integrated circuit.

ADVANTAGE - Prevents aggregation and sedimentation of polish particles. Controls particle size during emulsion polymerization. Stable polish characteristics is obtained, due to the globular shape. Damage in the ground surface is prevented. Polish velocity required for semiconductor device manufacture is attained, thereby increasing the product yield.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-156702

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I	
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 K
			5 5 0 G
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平9-331686	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月2日	(72) 発明者	高島 正之 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	▲すくも▼田 篤 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	讀良 憲一 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置製造用研磨剤及び研磨方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 研磨粒子を水に分散させる工程が不要で、スラリー中での分散性が良好で、長期間保存しても粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷やディッシングの発生がなく、研磨後に燃焼させて表面から完全に除去が可能で、さらに製造に必要な研磨速度を発現できる半導体装置製造用研磨剤とその研磨方法を提供する。

【解決手段】 シリコンウエハー上に被覆したAl等の金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、上記金属膜を形成する金属と反応し水溶性の金属錯体を形成するフッ化アンモニウム等の錯化剤を含有し、乳化剤及び分散剤の不存在下における乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有し、乳化剤及び分散剤のいずれをも含有しない水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤、並びに、当研磨材を用いる研磨方法。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、上記金属膜を形成する金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤を含有し、乳化剤及び分散剤の不存在下における乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有し、乳化剤及び分散剤のいずれをも含有しない水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤。

【請求項2】 錯化剤がフッ化アンモニウムである請求項1記載の研磨剤。

【請求項3】 金属が少なくともアルミニウムを含有する請求項1記載の研磨剤。

【請求項4】 シリコンウェハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として請求項1記載の研磨剤を用いる研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置製造用研磨剤及び研磨方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が極めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、さらに実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術が研究開発されている。このなかで化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する）が注目されている。CMPは研磨剤と被研磨体の間の化学的作用と研磨剤中の研磨粒子の機械的作用とを複合化させた技術であり、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線形成において必須の技術となっている。

【0003】LSIの高速化の観点から、金属配線に使用される金属には低い抵抗を有するAl（アルミニウム）やCu（銅）が今後主流になるとわれ、これらの金属を用いた金属プラグ形成や埋め込み配線形成が活発に検討されている。一般にこうした金属膜のCMPで

は、アルミナやシリカ等の無機性の粒子と硝酸第二鉄や過酸化水素水などの酸化剤との混合物からなる研磨剤スラリーが主に検討されている。しかしながらAlやCuの金属は硬度が低いため、アルミナやシリカ等の硬度の高い無機性の粒子で研磨すると金属膜表面に傷がついて表面が粗くなったり、配線用金属膜に研磨粒子が埋め込まれたりする。また溝や開口部に埋め込まれた配線用金属膜の幅が広い領域では、中心部の厚さが薄くなるディッシング（dishing）が発生する。ディッシングが生じると、その部分に研磨粒子が残留しやすくなり、特にAlやCuのように硬度が低い金属ではその傾向が顕著に現れる。配線用金属膜表面の傷やディッシングの発生、あるいは研磨粒子の残留等は、配線抵抗を増加させたり、断線を引き起こして、信頼性の低下や製品の歩留まりの低下を招く。

【0004】また、無機性のスラリーは凝集、沈殿しやすく、比重や粒子径が大きい研磨粒子を用いた場合は保管中に容器底部に沈降してしまう。凝集したスラリーをそのまま研磨に用いた場合、凝集によって粒子径の大きくなった粒子は金属膜表面を傷つけ、スラリー濃度が不均一になることから研磨の安定性に問題が生じる。

【0005】このような不具合を改良する方法として、近年、特開平7-86216号公報に記されるように、有機高分子化合物を主成分とする粒子を研磨粒子として使用する方法が提案されている。この方法では、PMM Aなどのメタクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の有機高分子化合物あるいはカーボンブラック等の研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨に供することにより、金属膜研磨時の傷の発生を抑制し、研磨の安定性を向上させることが提案されている。

【0006】しかしながら本方法では、研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨剤スラリーを調製する工程が必要なため、研磨剤スラリー調製時にバッチごとの粒子の分散性や安定性がばらつく可能性があること、研磨粒子の粒径を任意に制御できないことなどの問題がある。また、実際の半導体製造における研磨工程で必要とされる研磨速度は、2000～3000オングストローム／分が必要と言われているが、本方法での研磨実施例においては200～900オングストローム／分と記載されており、実際の半導体デバイスの生産には対応できない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が極めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が

(3)

樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、さらに実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供するものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうちの発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤であって、上記金属膜を形成する金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤を含有し、乳化剤及び分散剤の不存在下における乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有し、乳化剤及び分散剤のいずれをも含有しない水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤に係るものである。

【0009】また、本発明のうちの他の発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として上記の研磨剤を用いる研磨方法に係るものである。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨するための研磨剤である。金属膜を形成する金属としては、アルミニウム、銅、タングステンなどをあげることができる。研磨対象の金属膜としては、純Al膜、AlSiCu合金、AlCu合金等のAlを主成分とする合金からなる膜等があげられる。

【0011】上記金属膜を形成する金属と反応し水溶性の金属錯体を形成する錯化剤としては、フッ化アンモニウム、アセチルアセトン、クエン酸、酒石酸等をあげることができる。これらのうちでは、少量の添加量で研磨速度を向上させる効果の高い錯化剤という観点から、フッ化アンモニウムが好ましい。研磨剤中の錯化剤の濃度には特に制限はないが、2000～3000オングストローム/分の研磨速度を得るための濃度としては、0.5～10重量%の範囲が好ましい。該濃度が低すぎると十分な研磨速度を得ることができない場合があり、一方該濃度が高すぎると研磨速度が速くなりすぎて研磨速度を制御することが困難となる場合がある。

【0012】本発明の乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子におけるビニル化合物としては、乳化剤や分散剤を用いることなしに水性樹脂エマルジョンを得ることができるビニル化合物であれば制限はなく、たとえばスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン

などのハロゲン化ビニル；エチレン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーチサック酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリルなどの（メタ）アクリル酸と炭素数1～18のアルキルアルコールとのエステル化合物；マレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステルなどのジカルボン酸ビニルエステル；

（メタ）アクリロニトリルなどをあげることができる。これらのビニル化合物は単独で重合させてもよく、あるいは一種以上他のビニル化合物と共重合させてもよい。また、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などカルボキシ基を有するモノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などイオン解離基を有するモノマー、アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどアミド基、水酸基などの親水基を有するモノマー、メトキシ基、グリシジル基などを有する官能性ビニルモノマー、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和結合を有するモノマー、ポリ（メタ）アクリレートなどの多官能性モノマーなどを必要に応じて用いることも可能である。

【0013】本発明の乳化重合は、乳化剤及び分散剤の不存在下に行われる。乳化剤及び／又は分散剤の存在下における乳化重合を行った場合、錯化剤を添加した後の保存安定性が劣化し、経時的に粒子の凝集しや沈降を生じ、その結果粘度が高くなり、均一な研磨が困難になる。

【0014】乳化重合の方法としては、乳化剤及び分散剤のいずれをも使用しない点を除いて特に制限はなく、たとえばモノマーの添加方法は、モノマーの全量を最初に添加して重合してもよく、分割添加、連続添加して重合してもよい。開始剤の添加方法も、同様に特に制限はない。

【0015】重合開始剤としては、フリーラジカルを発生し、かつイオン解離性の化合物であればいずれも使用することが可能であり、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩など、又はこれらとL-、D-アスコルビン酸、亜硫酸塩、ロンガリット、硫酸第一鉄のような還元剤と組み合わせたレドックス系としてもよい。

【0016】重合開始剤濃度は、モノマーに対して0.05重量%以上必要であり、該重合開始剤濃度が過小であると粒子の安定性が悪化する。

【0017】重合温度は、通常30～100℃、好ましくは40～80℃である。

【0018】樹脂粒子の粒径及び粒度分布は、開始剤濃度、モノマー組成、モノマーの添加方法、攪拌条件などの操作により制御することができる。樹脂粒子の平均粒

(4)

径は0.05～0.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。該平均粒径が過小であると粒子が凝集して被研磨表面に傷が発生する可能性があり、一方該平均粒径が過大であると被研磨表面に傷が発生し、ディッシングが増大する可能性がある。また、研磨剤スラリー中の研磨粒子が沈降しやすくなり、長期間の保存には適さない。

【0019】半導体装置製造プロセスに用いることを考慮すると、重合系内に添加する開始剤などの原料は、金属塩でないものが好ましい。

【0020】重合温度は、通常30～100℃、好ましくは40～80℃である。

【0021】研磨剤中の樹脂粒子の濃度としては0.5～20重量%が好ましい。該濃度が低すぎると十分な研磨速度を得ることができない場合があり、一方該濃度をこれ以上高くしても、それに見合った研磨速度向上が得られない場合がある。

【0022】本発明の研磨剤を得る方法としては、上記の乳化重合によりビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンを得、該水性エマルジョンに錯化剤を添加して混合すればよい。

【0023】本発明においては、上記の乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を含有する水性エマルジョンが用いられる。本発明によることなく、シリカ又はアルミナを主成分とする通常の研磨剤を用いると、研磨中に被研磨表面に傷が発生し、不都合である。

【0024】本発明の研磨剤には、酸化剤を含んでいてもよい。酸化剤としては硝酸第二鉄や塩化鉄、硫酸第二鉄、過酸化水素水、過沃素酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸、過塩素酸ナトリウム等が用いられる。

【0025】本発明の研磨方法は、シリコンウエハー上に被覆した金属膜を化学的機械研磨により研磨する研磨方法であって、研磨剤として上記の研磨剤を用いる研磨方法であり、本発明の研磨剤を用いること以外、通常の方法を用いることができる。

【0026】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0027】＜樹脂エマルジョンの調製＞温度調節器、攪拌機を有する500ミリリットルの反応器に、超純水266g、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.7gを入れ、80℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで

置換した。その後、反応器にモノマーとしてメタクリル酸メチル70gを4時間かけて一定速度で供給してメタクリル酸メチルの重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。得られたエマルジョン中のメタクリル酸メチル重合体の粒子濃度は20.1重量%であった。顕微鏡観察により、この樹脂粒子は平均粒径が0.3  $\mu\text{m}$ の球状で樹脂粒子の凝集物は観察されなかった。

【0028】＜本発明によらない樹脂エマルジョンの調製＞

10 比較例1

乳化剤としてラウリル硫酸アンモニウム3g、超純水50g、ビニル化合物としてスチレン100gを攪拌混合しモノマー乳化液を調製した。つぎに温度調節器、攪拌機を有する500ミリリットルの反応器に、ラウリル硫酸アンモニウム0.09gと超純水175gを入れ、75℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。その後、反応器に重合開始剤として4重量パーセントの過硫酸アンモニウム水溶液10gを供給し、続いて先に調製したモノマー乳化液を4時間かけて一定速度で供給してスチレン重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。

【0029】比較例2

ビニル化合物としてメタクリル酸メチルを用いたこと以外は比較例1と同様に重合を行い、メタクリル酸メチル重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。

【0030】＜スラリーの化学試薬添加に対する安定性及び放置安定性試験＞樹脂エマルジョンに純水とフッ化アンモニウム水溶液を加えて、樹脂粒子濃度が10重量%、フッ化アンモニウム濃度が2重量%の研磨剤スラリーを調製した。フッ化アンモニウムの添加に対してスラリーの粘度の上昇は認められなかった。一方、本発明によらないスラリーについては、添加と同時に、あるいは経時的にスラリーの粘度の上昇が認められた。

【0031】フッ化アンモニウムを添加したスラリーについては、室温下で3ヶ月間放置してスラリーの粘度及び粒子径を測定した。表1に示すように、スラリー粘度の上昇及び粒子の凝集や粒子の沈降は認められなかった。一方、本発明によらないスラリーについては、粘度の上昇、凝集、沈降が観察された。

40 【0032】

【表1】

(5)

経過 日数	実施例 1		比較例 1		比較例 2	
	粘度	粒子径	粘度	粒子径	粘度	粒子径
1	3	0.25	4	0.18	73	5.8
2	3	0.25	65	78	73	7.9
4	4	0.25	82	81	76	7.8
8	4	0.25	85	84	78	7.5
15	4	0.26	86	75	73	7.6
29	4	0.26	85	77	74	7.4
92	4	0.26	81	81	73	7.5

〔単位〕

経過日数：日

粘度：mPa・s

粒子径：μm

【0033】＜A1の研磨＞上記の樹脂エマルジョンを研磨粒子として用いて、そこに錯化剤としてフッ化アンモニウムを添加したものをスラリーとして、スパッタリングで成膜したA1膜の付いたウェハーを研磨機（PRESI社、MECAPOL E-460）で研磨した。

10 研磨条件は、回転定盤の回転数 40rpm、ウェハー保持台の回転数 40rpm、研磨圧力150g/cm<sup>2</sup>、研磨スラリー流量 100ml/分、研磨時間は1分間とした。樹脂エマルジョンの濃度とフッ化アンモニウムの濃度を表2に示すように、いくつかの組合わせで実施し、その結果を実施例1、2、3及び比較例1として示す。

【0034】

【表2】

	樹脂濃度 (重量%)	NH <sub>4</sub> F 濃度 (重量%)	研磨速度 (オングストローム/分)
実施例 1	10	2	3200
実施例 2	7.5	1	2100
実施例 3	2.5	5	2300
比較例 1	10	0	1300

【0035】水性エマルジョン樹脂中にフッ化アンモニウムを添加した実施例1、2、3の場合、研磨後のA1表面に傷は観察されず、研磨速度も2000オングストローム/分以上を達成しているが、比較例1では、研磨後のA1表面に傷は観察されなかったが、A1の研磨速度は2000オングストローム/分以下であった。

【0036】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が極めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研

磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能であり、さらに実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤を用いる研磨方法を提供することができた。

30